

## Procédé de fabrication de surfaces non tissées

La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de surfaces non  
5 tissées.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de surfaces non  
tissées par le procédé de filage direct en fondu de filaments continus disposés sous  
forme de nappe.

10

Les surfaces non tissées sont très largement utilisées dans de nombreuses  
applications comme la réalisation de revêtements de surface, par exemple. Ces  
surfaces sont obtenues selon plusieurs procédés, tels que le procédé humide qui  
consiste à mettre en suspension des fibres dans un liquide contenant  
15 avantageusement un produit permettant le liage. Ces fibres sont accueillies sur une  
surface collectrice pour réaliser une nappe qui est calandree et séchée pour former la  
surface non tissée.

Un autre procédé également utilisé est appelé procédé par voie sèche. Ce procédé  
20 consiste à former une nappe avec des fibres coupées, cardées et mises sous forme de  
voile puis la nappe est traitée pour lui donner de la cohésion. Par cette voie sèche, il  
est également possible de fabriquer des nappes à partir de fils ou filaments continus.

Toutefois, dans le cas de fils ou filaments continus, le procédé le plus utilisé est le  
25 procédé de filage en voie fondue appelé « filage direct ».

Ce procédé consiste à extruder un ou plusieurs polymères à travers une ou  
plusieurs filières pour obtenir plusieurs filaments qui seront étirés par des moyens  
pneumatiques et déposés sur une surface collectrice pour former une nappe. La  
30 cohésion de cette nappe peut être obtenue selon différents procédés tels que  
imprégnation par une résine ou par thermoliation. Dans ce cas, certains filaments sont  
fabriqués à partir d'un polymère de point de fusion ou ramollissement plus faible que

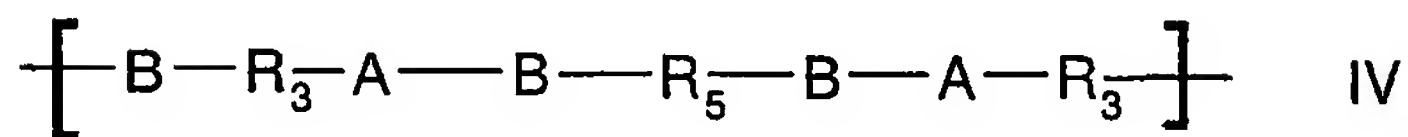
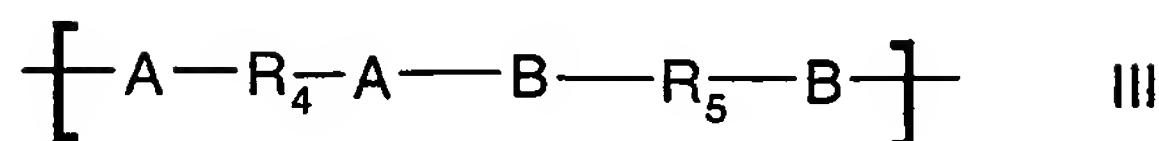
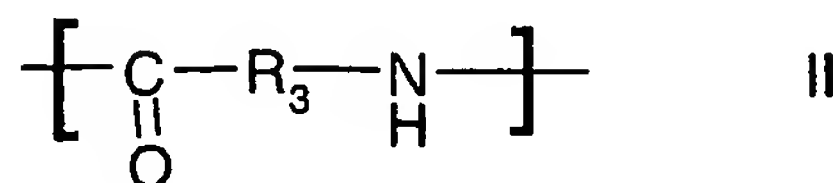
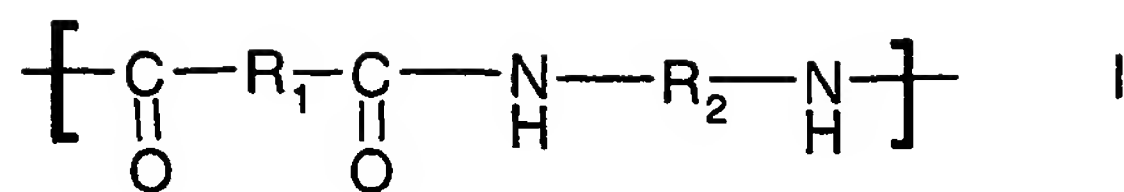
ceux des autres filaments. La cohésion est alors obtenue par un traitement thermique de la nappe.

Pour obtenir une nappe présentant de bonnes propriétés et une bonne  
5 homogénéité, il est impératif d'une part d'obtenir une distribution régulière des filaments continus sur la surface collectrice et d'autre part que les filaments déposés présentent des caractéristiques et des propriétés homogènes.

Dans les procédés de filage direct en continu, il peut être difficile de produire des  
10 filaments ou fils continus homogènes et une distribution régulière de ceux-ci. En effet, les filaments unitaires sortant de chaque trou de filière sont rassemblés en un fil multifilamentaire. Cette convergence des filaments est obtenue de manière pneumatique. Toutefois, comme cela est précisé dans le brevet US 4758134, des charges électrostatiques sont générées sur les filaments produisant une dispersion de  
15 ceux-ci et empêchant un déroulement correct du procédé. Ce brevet propose pour limiter l'effet nuisible de ces charges électrostatiques, de travailler en atmosphère humide. Cette solution présente également des inconvénients notamment quand les polymères utilisés sont sensibles à l'humidité, comme par exemple les polyamides.

20 Un des buts de la présente invention est, notamment, de remédier à ces inconvénients en proposant l'utilisation d'une composition à base de polymères thermoplastiques, la composition présentant des propriétés conductrices de l'électricité permettant d'éviter l'effet perturbant des charges électrostatiques.

25 A cet effet, la présente invention propose un procédé de fabrication de surfaces non-tissées par filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une  
30 étape de mise en nappe des filaments continus étirés, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières comprend une matrice polymérique et/ou un additif polymérique modifiant comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



5 Dans lesquelles :

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbonées aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

$\text{R}_5$  représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200  
10 000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement, et en ce que la matrice polymérique comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV quand l'additif modifiant est absent ou ne comprend pas des unités récurrentes de  
15 formule III ou IV.

Avantageusement, ces compositions présente une conductivité électrique volumétrique supérieure ou égale à  $1.10^{-9}$  S/cm, de préférence comprise entre  $5.10^{-9}$  S/cm et  $5.10^{-8}$  S/cm. Toutefois, des compositions présentant une conductivité  
20 électrique volumétrique différente du domaine ci-dessus, par exemple inférieur à  $1.10^{-9}$  S/cm, peuvent également convenir à l'invention.

Le procédé de fabrication des filaments peut comprendre une alimentation de chaque filament dans le dispositif d'étirage pneumatique ou une convergence de groupes de filaments pour former plusieurs fils multifilamentaires qui sont alimentés dans le dispositif d'étirage pneumatique puis disposés sur une surface réceptrice pour  
5 former une nappe.

Comme les filaments sont réalisés en une composition polymérique électriquement conductrice, les charges électrostatiques générées à la surface des filaments entre la filière et l'étape de mise sous forme de nappe sont évacuées très rapidement. Ainsi, les filaments restent parallèles entre eux et peuvent être entraînés dans tout le dispositif  
10 avant la mise sous forme de nappe sans dispersion et déviation de leur chemin de défilement. Les compositions de l'invention permettent également de limiter la formation de ces charges électrostatiques et donc de limiter les effets de dispersion des filaments ou d'adhérence de ceux-ci aux parois métalliques de l'appareillage de filage et de réalisation de la nappe.

15

Par polymère ou composition conducteur, il faut comprendre des polymères ou compositions qui présentent une structure ou des composants conférant une conductivité électrique plus élevée que celle des polymères ou compositions non modifiées. Toutefois, le niveau de la conductivité reste faible et permet notamment  
20 l'évacuation des charges électrostatiques qui peuvent se former lors de la mise en forme de ces polymères ou compositions.

Les polymères thermoplastiques convenables pour l'invention sont avantageusement des polymères thermoplastiques appartenant à la famille des  
25 polyamides et polyesters.

Comme polyesters convenables pour le procédé de l'invention on peut citer les copolyesters conducteurs obtenus par polymérisation de monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le  
30 butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

Comme polyamides thermoplastiques convenables pour notamment, le premier mode de réalisation l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines, ou lactames usuels. Toutefois, des

monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels.. Ces monomères présentent avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles  
5 que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère  
10 thermoplastique est, avantageusement, un copolyamide comprenant des unités récurrentes présentant des chaînes polyoxyalkylènes permettant d'obtenir une augmentation de la conductivité électrique des polyamides usuels tels que le polyamide 66 ou le polyamide 6.

15 Ainsi, le polymère thermoplastique du premier mode de réalisation de l'invention est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales I ou II et III ou IV

L'unité récurrente de formule I correspond au produit de la réaction de  
20 polymérisation entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide décandioïque, l'acide dodécandioïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxylilène diamine ou leurs mélanges. Cette liste n'a pas un caractère exhaustif et  
25 d'autres diacides ou diamines peuvent être utilisés.

L'unité récurrente de formule II correspond au produit de polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécoïque, l'acide aminododécanoïque ou leur mélanges. De même, cette liste  
30 n'a pas de caractère exhaustif et d'autres lactames ou aminoacides peuvent être utilisés.

Avantageusement, la concentration pondérale des unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de l'ensemble des unités récurrentes ou de la masse du polymère.

5 Des polyamides conducteurs répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

10

Les polyamides thermoplastiques conducteurs peuvent également être obtenus par polymérisation d'une diamine telle que l'hexaméthylène diamine avec un diacide tel que l'acide adipique en présence ou non d'un catalyseur selon les procédés de polymérisation classiques mis en œuvre pour la fabrication du polyamide 6.6, par  
15 exemple. Selon l'invention, le monomère polyoxyalkylène diamine est ajouté dans le milieu de polymérisation, soit en début avec les monomères diamines, diacides ou le sel formé par les monomères diacides et diamines ou au cours du procédé de polymérisation comme par exemple, avant ou pendant l'étape de mise sous vide du polymère pour obtenir le degré de polymérisation souhaité.

20

Dans ce premier mode de réalisation, la composition comprend comme composant majoritaire ou unique, le polymère thermoplastique conducteur. Bien entendu, les additifs usuels peuvent être présents, comme les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-  
25 UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, ou analogues.

Dans un second mode de réalisation de l'invention, la composition à base de polymère thermoplastique comprend un polymère thermoplastique et un additif polymérique modifiant permettant d'améliorer la conductivité électrique de la  
30 composition. Cet additif comprend dans sa structure au moins une chaîne polyoxyalkylène. Cet additif sera appelé dans la suite du texte additif conducteur pour plus de clarté et de concision.



Selon une autre caractéristique de ce second mode de réalisation de l'invention, la concentration en additif polymérique modifiant dans la composition est comprise entre 1% et 30% en poids par rapport au poids de composition totale, avantageusement entre 1% et 15% en poids.

5

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'additif polymérique modifiant présente une viscosité en fondu avantageusement inférieure à celle de la matrice polymérique. Ainsi, lors du procédé de mise en forme de la composition, notamment lors du filage en milieu fondu, l'additif migre à la surface du fil. Les propriétés de surface de celui-ci sont modifiées, notamment ses propriétés de conductivité électrique.

Les compositions de ce second mode de réalisation de l'invention sont avantageusement, obtenues par mélange du polymère thermoplastique avec l'additif polymérique modifiant et éventuellement d'autres additifs comme ceux énumérés ci-dessus. Ce mélange peut être réalisé par tous les procédés classiques. Un des procédés préférés est un mélange de ces composants dans une vis sans fin comprenant une ou plusieurs vis et extrusion à travers une filière pour former un jonc. Ce jonc est ensuite coupé pour obtenir des granulés de taille et poids désirés. Ces granulés sont utilisés et alimentés, après éventuellement un séchage, dans l'installation de filage et de fabrication des surfaces non tissées.

20

Toutefois, sans sortir du cadre de l'invention, il est également possible d'ajouter l'additif polymérique modifiant pur ou sous forme de solution concentrée dans un polymère hôte (mélange-maître), dans le polymère thermoplastique fondu juste avant l'alimentation dans la filière de filage du non-tissé.

25

Dans une première variante, L'additif polymérique modifiant conforme à l'invention comprend avantageusement une structure thermoplastique, de préférence de nature similaire à la structure du polymère thermoplastique de la composition, et une structure comprenant des chaînes polyoxyalkylènes. La structure thermoplastique peut être une structure polyester ou polyamide.

30

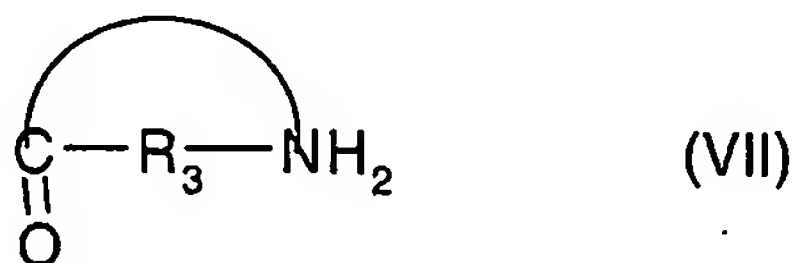
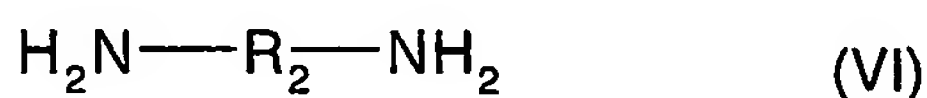
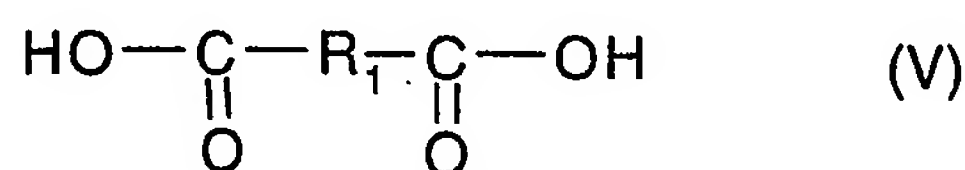
Comme polyesters convenables comme additifs polymériques modifiants pour le procédé de l'invention on peut citer les copolyesters obtenus par polymérisation de

monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

Comme polyamides convenables comme additifs polymériques modifiants de l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines ou lactames usuels. Toutefois, des monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels.. Ces monomères présente avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

L'additif polymérique conducteur ou modifiant est obtenu par polymérisation des monomères de formules suivantes :



Dans lesquelles :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R<sub>5</sub> représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

B représente les fonctions COOH, NH<sub>2</sub> ou OH,



en présence d'un composé monofonctionnel limiteur de chaîne.

Pour contrôler la viscosité en fondu de l'additif et limiter sa réactivité dans le mélange avec le polymère thermoplastique, la polymérisation est mise en œuvre en présence de composés monofonctionnels, limiteur de la longueur des chaînes, selon les procédés connus de fabrication de polymères. Comme composés monofonctionnels, on peut citer les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnels. Ainsi, l'acide acétique, l'acide propionique, la benzylamine sont des composés préférés.

10

Avantageusement, la concentration pondérale des monomères de formule VIII dans le mélange de monomères est comprise entre 1 et 20 % en poids de l'ensemble des monomères, avantageusement entre 1% et 10%.

Des polyamides répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

20

Dans une seconde variante du second mode de réalisation de l'invention, l'additif conducteur ou polymérique modifiant est avantageusement, un composé constitué par :

- au moins un bloc thermoplastique et
- au moins un bloc polyoxyalkylène

25

Plus précisément ce composé comprend :

- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :  
Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

30

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémité réactives du bloc de polymère thermoplastique

5

Ce composé conducteur est notamment décrit dans le demande de brevet internationale WO 03/002668.

Ainsi ce composé comprend un bloc de polymère thermoplastique et au moins un  
10 bloc de polyoxyalkylène.

- le bloc de polymère thermoplastique comprend :

- une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions  
15 réactives identiques

et/ou

- une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur  
- le ou les blocs de polyoxyalkylène sont reliés à au moins une partie des  
20 extrémités libres du bloc de polymère thermoplastique de la façon suivante :

- au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène

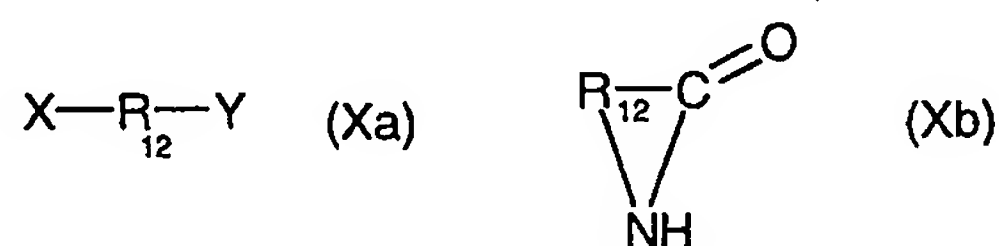
25 et/ou

- au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant  
30 reliées à des blocs de polyoxyalkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

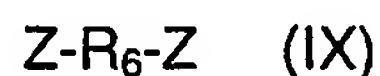
Ce composé a, dans un mode de réalisation préféré, une structure de polyamide étoile.

Ce polyamide étoile est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- 5 a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des monomères de formules générales (Xa) et/ou (Xb) suivantes :



- 10 c) le cas échéant des monomères de formule générale (IX) suivante :



Dans lesquelles :

- Z représente une fonction identique aux fonctions réactives du composé multifonctionnel
- $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_6$  représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

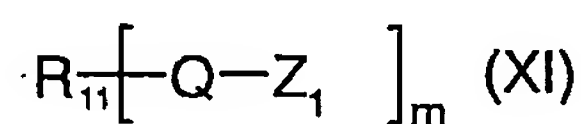
Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les brevets FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

Ce polyamide étoile peut également être obtenu par mélange en fondu, par exemple dans un système de mélange à vis sans fin, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies  
5 parmi la fonction amine ou acide carboxylique. Le polyamide est par exemple du polyamide 6.

De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0.682.070 et EP 0.672.703.

10 Les composés multifonctionnels, monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoile ou H du premier objet de l'invention, peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique. Ils peuvent également être choisis parmi les composés représentés par la formule (XI) :



15 dans laquelle :

- $R_{11}$  est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Q est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant  
20 de 1 à 6 atomes de carbone,
- $Z_1$  représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical  $R_{11}$  est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyl, soit un radical 1,1,1-  
25 triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux  $R_{11}$  convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyl substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène  
30 compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou

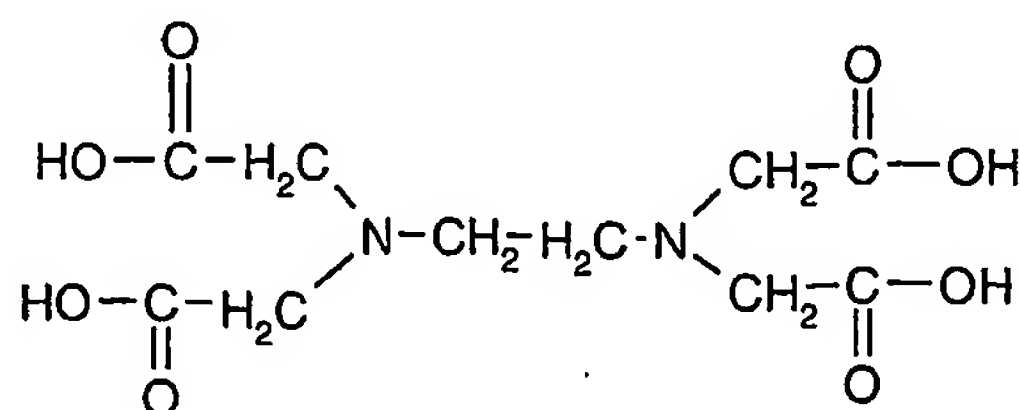
cyclohexadinonyl, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical Q est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthylène, propylène ou butylène, ou un radical polyoxyalkylénique tel  
5 que le radical polyoxyéthylénique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nombre m est supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole Z<sub>1</sub> est  
10 une fonction capable de former une fonction amide.

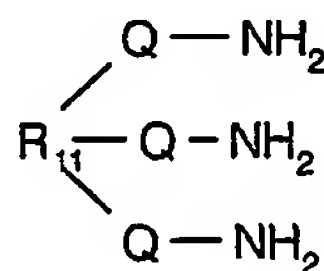
A titre d'exemple de composés polyfonctionnels, on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



15

ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux. Ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T<sup>®</sup> par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :

20



Dans laquelle :

-R<sub>11</sub> représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,

- Q représente un radical polyoxyéthylénique.

25 Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le brevet US 5346984, dans le brevet US 5959069, dans la demande de brevet WO9635739, dans le brevet EP 672703.

On cite plus particulièrement les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine.

5 On cite aussi les dendrimères de formule :



dans laquelle

$R^{10}$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^7_2$  où

$R^7$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^8_2$  où

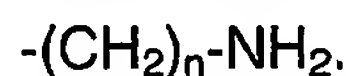
10  $R^8$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^9_2$  où

$R^9$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NH_2$ ,

n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier égal à 3 ou 4, en particulier 3, et x est de préférence  
15 un entier compris entre 2 et 6 bornes incluses, de préférence compris entre 2 et 4 bornes incluses, en particulier égal à 2. Chaque radical  $R^{10}$  peut être choisi indépendamment des autres. Le radical  $R^{10}$  est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement



20

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci, on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyle, naphthyle, anthracényle, biphényle et triphényle, ou les hétérocycles comme les pyridine,  
25 bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphthalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-  
30 benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine,



les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiofulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

- 5 Selon un mode préférentiel de réalisation, les composés multifonctionnels sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoilées ou H  
10 de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limitateurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques, des matifiants.

Dans ce second mode de réalisation de l'invention, la composition comprend  
15 comme composants essentiels un polymère thermoplastique usuel tel qu'un polyamide, polyester, et un additif conducteur tel que décrit ci-dessus.

Comme polymères thermoplastiques convenables, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolyamides, le polyamide 12, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, leurs mélanges et copolyesters.

- 20 Comme indiqué précédemment pour le premier mode de réalisation, la composition peut comprendre d'autres composants usuellement utilisés dans la fabrication des fils ou fibres tels que les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants.

25

Les articles non tissés formés à partir des compositions en polymères thermoplastiques sont produits par un procédé classique consistant à extruder la composition polymérique fondue à travers une ou plusieurs filières pour former un ensemble de filaments. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets  
30 américains 3968307; 4052146, 4406850, 4424257, 4424258, 4830904, 5534339, 5783503, 5895710, 6074590 et 6207276. Les filaments sont étirés pneumatiquement et déposés sur une surface collective pour former une nappe. La liaison des filaments de la nappe est réalisée par tous moyen connus.

Avec les compositions de l'invention, les filaments sortant des filières restent parallèles entre eux et peuvent être déposés après étirage sur la surface de manière homogène et avec une distribution régulière. En effet, on n'observe aucune répulsion  
5 entre les filaments et donc aucune déviation de la direction de défilement des filaments.

Selon l'invention, les filaments peuvent présenter des formes de section très variées.

En outre, il est possible, sans sortir du cadre de l'invention, de réaliser des filaments  
10 en différents polymères thermoplastiques, notamment des filaments bicomposants. Dans ce cas, l'un des polymères thermoplastiques doit être un polymère à caractère conducteur conforme à l'invention.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des  
15 exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement et sans aucun caractère limitatif et au vu de la figure unique qui représente le dispositif pour déterminer le conductivité volumique des fils.

#### Exemples 1

20 La fabrication d'un polyamide PA 6,6 est réalisée en ajoutant dans un réacteur de polymérisation 3149 g de Sel Nylon sec (sel obtenu par réaction stoechiométrique entre une molécule d'acide adipique et une molécule d'hexaméthylène diamine) dans 2941 g d'eau avec 0,21 g de poudre d'acétate de cuivre monohydraté pur, 7,56 g de poudre de bromure de potassium à 99,5 % de pureté en poids, 3,96 g d'acide  
25 phénylphosphonique à 98 % de pureté en poids.

Ce mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 112°C : la pression autogène de 1,2 bar absolus est ensuite régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de concentration jusqu'à l'obtention d'une température de 120°C.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 215°C sans distillation d'eau. A  
30 cette température, la pression autogène atteint une valeur de 17,5 bar absolus et est régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de distillation sous pression jusqu'à l'obtention d'une température de 230°C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 220°C pendant cette phase de distillation

sous pression, on ajoute 13,6 g d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane à 5 % en poids.

Lorsque la température de 230°C est atteinte, la pression est diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pendant une phase de décompression au terme de laquelle la  
5 température du mélange réactionnel atteint la valeur de 275°C.

Le mélange réactionnel est maintenu à 275°C en phase de finition pendant 10 minutes : le polymère est ensuite coulé sous forme d'un jonc, refroidi et granulé par coupe des joncs.

L'indice de viscosité du polymère A obtenu, déterminé à partir des granulés, est de  
10 140 ml/g. Il est déterminé par la mise en œuvre de la méthode normalisée ISO EN 307. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 76 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme (50/50 en volume).

### 15 Exemple 2

La fabrication d'un copolyamide conducteur conforme au premier mode de réalisation de l'invention est réalisée en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1a en ajoutant en plus, 3,57 g de poudre d'acide adipique pur au mélange initial de Sel Nylon et 77.59 g d'une solution aqueuse de JEFFAMINE ED 2003 ou XTJ – 502 à 70 % en  
20 poids lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 260°C pendant la phase de décompression. Par ailleurs, la durée de la phase de finition est de 45 minutes.

L'indice de viscosité du copolymère obtenu déterminé selon la méthode décrite à l'exemple 1 est de 139 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont  
25 respectivement mesurés à 43 et 77 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère B obtenu contient 2% en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

### 30 Exemple 3

Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 2 en introduisant dans ce cas 8,93 g de poudre d'acide adipique pur et 193,98 g d'une solution aqueuse de Jeffamine ED 2003 ou XTJ – 502 à 20 % en poids.

L'indice de viscosité du polymère est de 125 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 50 et 85 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère C obtenu contient 5 % en poids d'unités récurrentes correspondant à la  
5 formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

#### Exemples 4 : fabrication d'un additif I polymérique modifiant

La réaction est effectuée dans un autoclave de 7.5 litres. 1116,0 g d'epsilon-caprolactame (9,86 mol), 57,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,27 mol),  
10 1826,4g de JEFFAMINE® M2070 (0,82 mol), 1,9 g d'ULTRANOX® 236 et 3,5 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont introduits dans le réacteur. L'autoclave est purgé avec de l'azote sec. Le réacteur est maintenu sous un léger balayage d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20°C à 200°C. La  
15 température du milieu réactionnel est ensuite portée à 250°C. Cette température est alors maintenue jusqu'à la fin de la réaction. Après 1 heure de palier dans ces conditions, le système est progressivement mis sous vide pour atteindre une pression de 5 mbar, puis maintenu sous vide pendant une heure supplémentaire. Le polymère est coulé hors du réacteur dans un moule.

20 L'analyse thermique différentielle montre que le polymère obtenu présente un pic de fusion à 205°C.

La caractérisation en chromatographie d'exclusion stérique (éluant : diméthylacétamide/ 0,1% LiBr) permet de déterminer la masse moléculaire en poids Mw et en nombre Mn du polymère (masses exprimées par rapport à des étalons  
25 polystyrène):

Mw = 15 520 g/mol

Mn = 10 960 g/mol.

Les dosages de groupements terminaux montrent une teneur en fonctions acide résiduelles de 16,8 méq/kg et en fonctions amine résiduelles de 1,9 méq/kg.

30 La RMN <sup>1</sup>H (Bruker 300MHz) d'une solution dans un mélange 1/1 masse d'acide trifluoroacétique deutéré et de chloroforme deutéré montre une teneur résiduelle en caprolactame nulle (non détectable) et un degré de polycondensation moyen du bloc PA6 de 8,4 par branches de l'étoile. Cet additif est appelé Additif I.

**Exemple 5 : fabrication d'une composition D conforme à l'invention**

Le mode opératoire décrit à l'exemple 2 est reproduit. Toutefois, l'acide adipique pur en poudre n'est pas introduit. Par ailleurs, en lieu et place de la solution de Jeffamine ED 2003, on introduit dans ce cas 271,2 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids de l'additif I conducteur préparé selon l'exemple 4. Le temps de finition est de 15 minutes. L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 149 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 39 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

La composition D ainsi préparée contient 2% en poids d'additif conducteur.

**Exemple 6 : fabrication d'une composition E conforme à l'invention**

Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 5 en introduisant dans ce cas 678 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids d'additif conducteur I fabriqué selon l'exemple 4. Le temps de finition est limité à 10 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 152 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 40 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

La composition E ainsi préparée contient 5% en poids d'additif conducteur.

**Exemple 7**

Les compositions ou polymères A, B, C, D, E fabriqués aux exemples ci-dessus sont respectivement séchés puis refondus à 295°C et extrudés à travers une filière à une vitesse de 450 m/min et un débit massique de 430 g/h pour former des filaments de titre 12 dtex et rassemblés pour former des fils comprenant 14 filaments. Les fils sont étirés sur un banc d'étirage selon un rapport d'étirage égal à 3,5 pour conduire respectivement aux fils notés 7a, 7b, 7c, 7d

La conductivité volumique de ces fils est mesurée suivant le protocole suivant :



La mesure de Conductivité Volumique de fils textiles s'effectue selon la méthode de mesure dite '2 points'. Plusieurs fils sont disposés en parallèle sur une longueur donnée entre des plots conducteurs selon le schéma représenté à la figure 1 annexé.

La mesure est effectuée entre deux plots 1 en acier distants de 20 mm. Le nombre d'aller retour des fils est généralement de 5, soit 10 rangées de fils au total (ce qui correspond exactement à 100 filaments, 1 fil étant constitué de 10 filaments élémentaires). Au préalable, la mesure du diamètre du fil étudié est effectuée à l'aide d'une loupe binoculaire, sa longueur exacte étant mesurée au pied à coulisse.

Les mesures sont effectuées sur un conductimètre KEITHLEY 617, avec une tension appliquée de 100 Volts, dans des conditions de température de 20°C et d'humidité relative de 50%.

La résistance électrique volumique est obtenue en lecture directe sur l'appareille.

La **Résistivité Volumique**  $\rho$  (unité :  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) est déduite de la mesure précédente en appliquant la relation suivante :

$$\rho = \frac{R \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}{4 \cdot e}$$

Où :  $R$  = Résistance électrique volumique ( $\Omega$ )

$d$  = Diamètre du fil (cm)

$n$  = Nombre total de fils

$e$  = distance entre les plots (cm)

Enfin, la **Conductivité Volumique**  $\sigma$  (unité :  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ou  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est exactement l'inverse de la Résistivité Volumique.

Les valeurs de conductivité volumique trouvées pour ces différents fils sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :



Composition	FIL	CONDUCTIVITE VOLUMIQUE (S/cm)
A	7a	$0,1.10^{-9}$
B	7b	$1,6.10^{-9}$
C	7c	$19,5.10^{-9}$
D	7d	$1,5.10^{-9}$
E	7e	$1,8.10^{-9}$

Lorsqu'ils sont filés par un procédé de filage/étirage direct par aspiration pneumatique pour la fabrication de nappes non tissées, les polymères B et D permettent d'obtenir un  
5 comportement satisfaisant des filaments par comparaison avec un comportement de répulsion des filaments obtenu par filage du polymère A pendant l'étape de dépose des filaments en nappe sur une surface support, après le dispositif d'étirage pneumatique.

#### Exemple 8 : fabrication d'un additif II conforme à l'invention

- 10 On fabrique un copolymère à base de polyamide 6-6 à partir de 240.2 g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :

6 mg d'antimousse

12.945g de **Jeffamine ED 600** (commercialisée par la société Huntsmann)

- 15 3.453g d'acide adipique.

0.345 g d'acide acétique.

- Le polyamide est fabriqué selon le procédé standard de polymérisation comprenant une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation dans un réacteur autoclave agité, avec une phase d'environ 47 min de distillation sous un  
20 palier en pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C, une phase de décompression d'environ 36 min de 17,5 bars à 1 bar à température finale de 273 °C et une phase de finition d'environ 20 min pour laquelle la température finale est de 272 °C.

On obtient un copolymère à base de PA6,6 d'indice de viscosité de 73 ml/g

**Exemple 9 : fabrication d'un additif III conforme à l'invention**

On fabrique un copolymère à base de polyamide 6-6 à partir de 240.2g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :

- 5 5 mg d'antimousse
  - 0.6962g d'hexaméthylène diamine (solution dans l'eau à 32.4% en poids)
  - 0.9216g d'acide adipique
  - 0.345g d'acide acétique 100%.
- 10 Le polyamide est fabriqué selon le procédé suivant dans un réacteur autoclave agité: une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation, avec une phase d'environ 47min de distillation sous un palier à une pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C. La polymérisation est continuée par une phase de décompression de 17.5 bars à 1 bar qui est interrompue à 10 bars
- 15 afin d'introduire 18.5g d'une solution aqueuse de **Jeffamine ED 2003** (commercialisée par la société Huntsmann) à 70%, la température masse est maintenue à 260°C. Après cet ajout la décompression est achever, la phase de décompression dure environ 50 minutes, la température finale est de 272°C. La phase de finition dure environ 20 min, la température finale est de 272.4°C.
- 20 On obtient un copolymère à base de PA6,6 d'indice de viscosité de 72 ml/g.

**Exemple 10**

Des essais de réalisation de fabrication de fibres ou fils ont été réalisés en utilisant le polymère A de l'exemple 1 sans additif conforme à l'invention et avec des

25 concentrations différentes des additifs II et III décrits dans les exemples 8 et 9, comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous. Dans ces exemples l'additif II ou III est ajouté au polymère A dans une extrudeuse monovis et extrudé sous forme de jonc pour former des granulés par découpe des joncs, selon les techniques connues.

Les compositions ou polymère ainsi obtenus sont respectivement séchés puis

30 refondus à 295°C et extrudés à travers une filière comprenant 34 trous de 0,23 mm de diamètre. La vitesse de la composition dans les trous de filière est de 19,4 m/min. Les filaments sont refroidis en sortie de filière par une soufflerie d'air froid. Les filaments sont aspirés dans un système d'aspiration constitué par un pistolet de lancement habituellement utilisé dans les procédés de filage. Les filaments sont évacués de ce

pistolet à une vitesse de 4000 m/min. Les filaments subissent un taux d'étirage de 200 environ.

Pour contrôler et déterminer si les filaments sortant du pistolet sont chargés électrostatiquement, le jet de filaments est dirigé verticalement sur la surface d'un carton incliné à environ 45° par rapport à la verticale. L'accrochage de filaments à la surface du carton est un indice de la présence de charges électrostatiques.

Le champ électrostatique présent à proximité du jet de filaments sortant du pistolet est également déterminé en positionnant un staticmeter (appareil commercialisé sous la dénomination Staticmeter model 212 par la société ELECTRO TECH-SYSTEMS), à environ 3 cm (1 pouce) de l'axe du jet de filaments. Cet appareil est soit relié à la terre soit non relié. Des mesures sont effectuées dans les deux configurations.

L'absence de charges électrostatique se traduit par un champ électrostatique voisin de zéro.

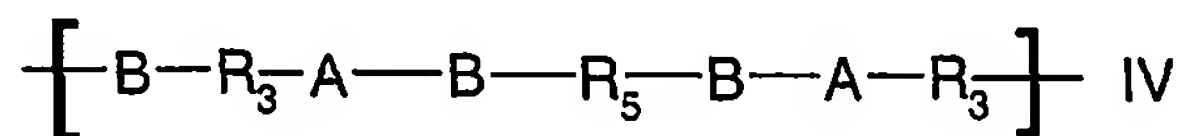
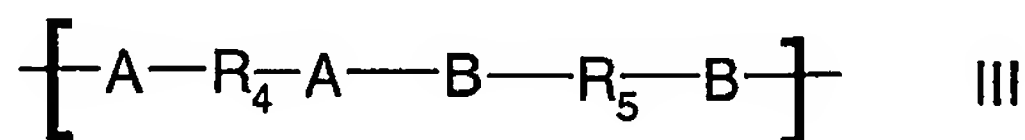
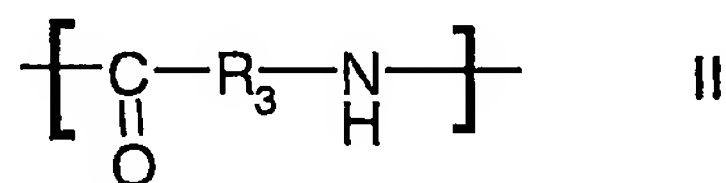
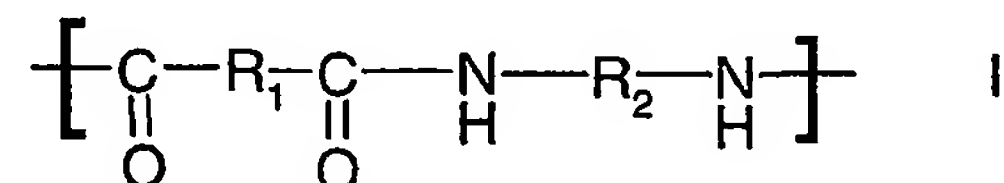
Les résultats obtenus avec les compositions de l'invention et un polyamide sans additif sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Essai	Composition		Résultat Staticmeter kV/inch
	Polymère de base	Additifs polymérique modifiant (% en poids)	
10A comparatif	Polymère A de l'exemple 1		6 / 10
10B	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif II de l'exemple 8	2 / 4
10C	Polymère A de l'exemple 1	2 % de l'additif III de l'exemple 9	1 / 3
10D	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif III de l'exemple 9	- 1 / 1.5
10 <sup>E</sup>	Polymère A de l'exemple 1	8 % de l'additif III de l'exemple 9	- 1.5 / 0.5

En outre, aucune adhérence aux parois métalliques ou à la surface du carton n'a été constatée pour les essais de l'invention contrairement à l'essai 10A comparatif.

## Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments  
 10 obtenus, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend une matrice polymérique et/ou un additif polymérique modifiant comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



Dans lesquelles :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de  
 20 carbone

R<sub>5</sub> représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement

Et en ce que la matrice polymérique comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV quand l'additif est

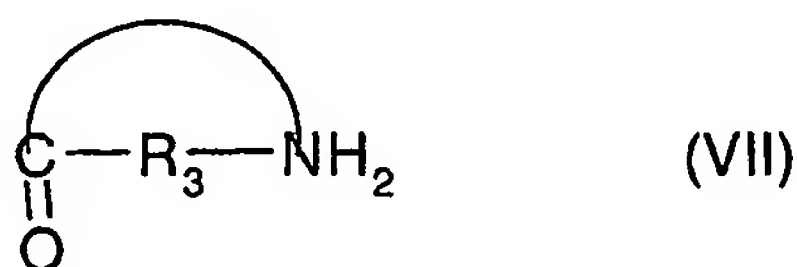
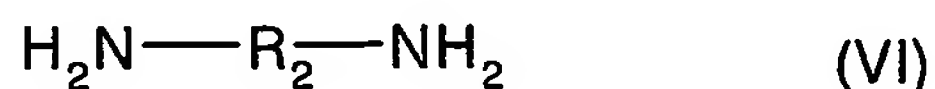
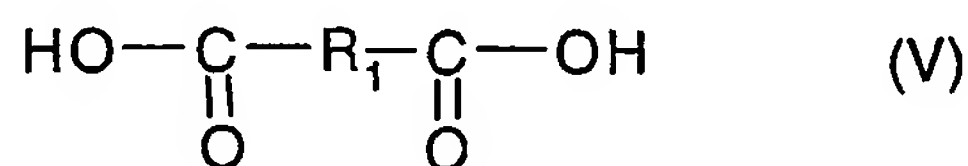
5 absent ou ne comprend pas des unités récurrentes de formule III ou IV.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 30 % de la composition totale.

10

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 15 % de la composition totale.

15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est obtenu par polymérisation des monomères de formules suivantes :



20 Dans lesquelles :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R<sub>5</sub> représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

B représente les fonctions COOH, NH<sub>2</sub> ou OH,  
en présence d'un composé monofonctionnel limiteur de chaîne.

5

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le limiteur de chaîne est choisi dans le groupe comprenant les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnels.

10

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les composés monofonctionnels sont choisis dans le groupe comprenant l'acide acétique, l'acide propionique, la benzylamine.

15

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le monomère de formule VIII est présent à une concentration pondérale comprise entre 1% et 20% dans le mélange de monomères de formules V et/ou VI et de monomères VIII.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique conducteur ou modifiant est constitué par :

20

- au moins un bloc thermoplastique et
- au moins un bloc polyoxyalkylène

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 8, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant comprend:

25

- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :

Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

30

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémité réactives du bloc de polymère thermoplastique.



10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la liaison entre les blocs de polymère thermoplastique est :

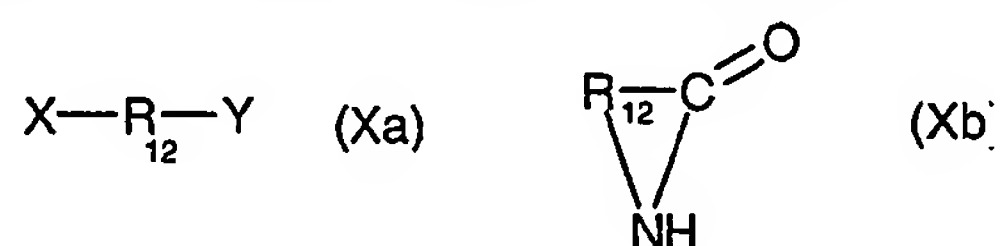
- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène

et/ou

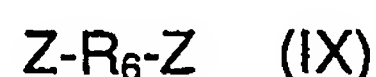
- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs de polyoxyde d'alkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire étoile est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- des monomères de formules générales (Xa) et/ou (Xb) suivantes :



- le cas échéant des monomères de formule générale (IX) suivante :



dans lesquelles :

Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

R<sub>12</sub>, R<sub>6</sub> représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20  
5 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

10

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration pondérale d'unités récurrentes de formule III ou/et IV quand la matrice polymérique les contient est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de ladite matrice.

15

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités récurrentes de formule III et/ou IV proviennent de la réaction entre un monomère polyoxyalkylène comprenant deux fonctions terminales réactives avec un monomère diacide ou un lactame.

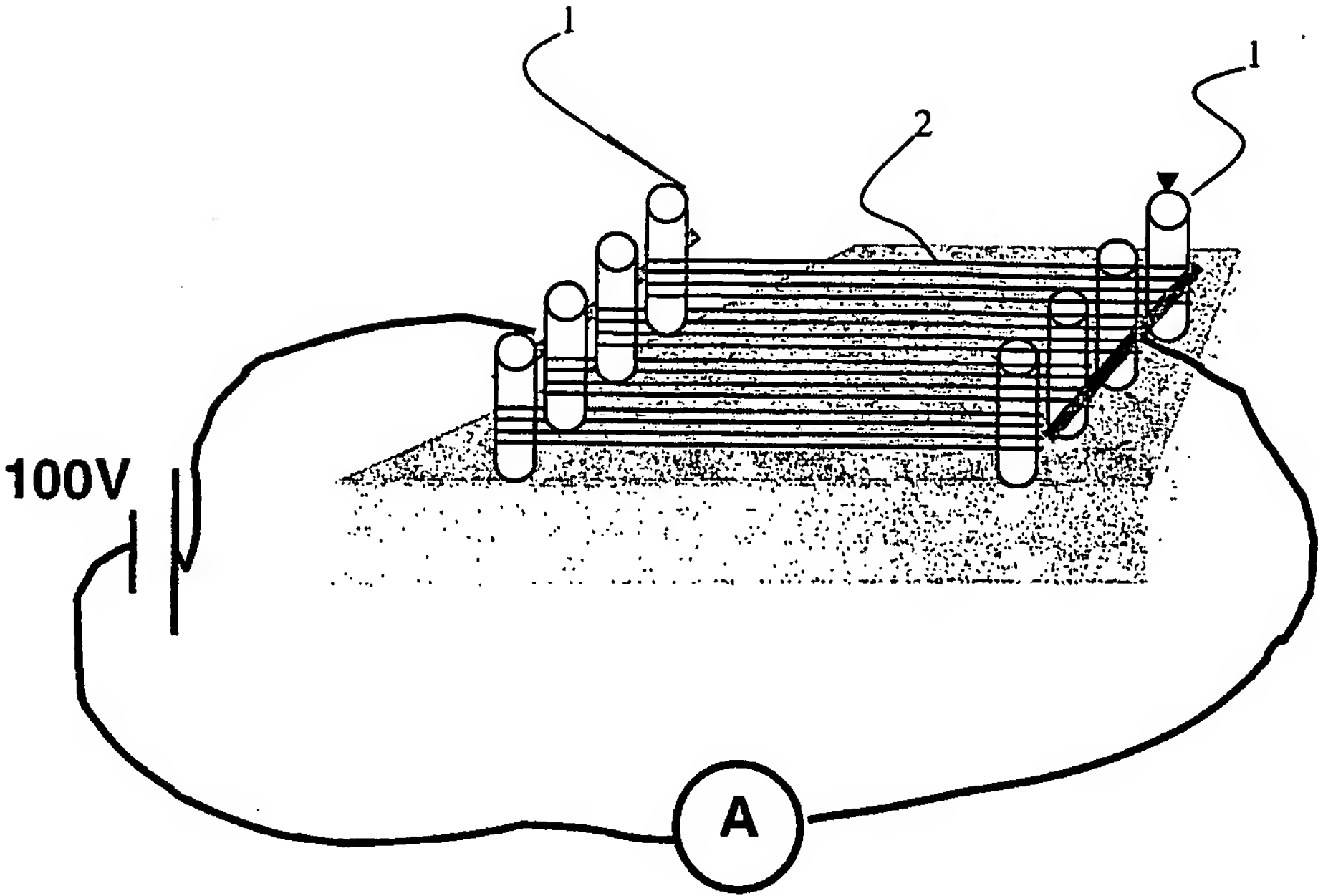
20

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule I est obtenue par réaction entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide dodécandioïque ou leurs mélanges, et une diamine  
25 choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthylpentaméthylène diamine, la métaxyliène diamine.

30

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule II est obtenu par polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque .

FIG 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000125

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/40 C08G83/00 D01F6/80 D01F1/09 D01F6/60  
D01F6/90 D04H3/02 D04H3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G D01F D04H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 755 249 A (FUJITA Y, JA ET AL) 28 August 1973 (1973-08-28) column 1, line 1 - column 3, line 53 column 6, lines 11-43 claim 1	1-15
Y	WO 94/23101 A (NYLSTAR S A ; BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR); RATTAGGI FRAN) 13 October 1994 (1994-10-13) cited in the application the whole document	1-15
Y	WO 03/002668 A (RHODIANYL; LAGRANGE, JEAN-PAUL; PAULO, CHRISTOPHE; SASSI, JEAN-FRANCOI) 9 January 2003 (2003-01-09) cited in the application the whole document	1-15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2005

Date of mailing of the international search report

06/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barathe, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000125

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 500 003 A (ATO CHIMIE) 20 August 1982 (1982-08-20) the whole document	1-15
Y	FR 2 248 341 A (ALLIED CHEMICAL CORP,US) 16 May 1975 (1975-05-16) the whole document	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000125

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3755249	A	28-08-1973	JP	51000584 B	09-01-1976
			JP	49011621 B	18-03-1974
			BE	775887 A1	16-03-1972
			DE	2158552 A1	08-06-1972
			GB	1343720 A	16-01-1974
			NL	7116381 A	30-05-1972
WO 9423101	A	13-10-1994	DE	69408531 D1	19-03-1998
			DE	69408531 T2	30-07-1998
			EP	0692040 A1	17-01-1996
			ES	2112534 T3	01-04-1998
			WO	9423101 A1	13-10-1994
WO 03002668	A	09-01-2003	FR	2826661 A1	03-01-2003
			BR	0211304 A	14-09-2004
			CA	2451575 A1	09-01-2003
			CN	1535298 A	06-10-2004
			EP	1406971 A1	14-04-2004
			WO	03002668 A1	09-01-2003
			JP	2004530788 T	07-10-2004
			US	2004242788 A1	02-12-2004
			ZA	200309941 A	18-08-2004
FR 2500003	A	20-08-1982	FR	2500003 A1	20-08-1982
			BE	891961 A1	29-07-1982
			DE	3203102 A1	21-10-1982
			ES	8302752 A1	16-04-1983
			GB	2093469 A	02-09-1982
			IT	1153441 B	14-01-1987
			JP	57149512 A	16-09-1982
FR 2248341	A	16-05-1975	US	3887644 A	03-06-1975
			AT	333935 B	27-12-1976
			AT	830974 A	15-04-1976
			BE	821127 A1	16-04-1975
			DE	2448970 A1	30-04-1975
			FR	2248341 A1	16-05-1975
			JP	50065619 A	03-06-1975
			LU	71126 A1	24-06-1975
			NL	7413658 A	22-04-1975



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/000125

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
CIB 7	C08G69/40 D01F6/90	C08G83/00 D04H3/02
	D01F6/80 D04H3/16	D01F1/09 D01F6/60
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
CIB 7 C08G D01F D04H		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 3 755 249 A (FUJITA Y, JA ET AL) 28 août 1973 (1973-08-28) colonne 1, ligne 1 - colonne 3, ligne 53 colonne 6, ligne 11-43 revendication 1	1-15
Y	WO 94/23101 A (NYLSTAR S A ; BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR); RATTAGGI FRAN) 13 octobre 1994 (1994-10-13) cité dans la demande le document en entier	1-15
Y	WO 03/002668 A (RHODIANYL; LAGRANGE, JEAN-PAUL; PAULO, CHRISTOPHE; SASSI, JEAN-FRANCOI) 9 janvier 2003 (2003-01-09) cité dans la demande le document en entier	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 juin 2005		06/07/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Fonctionnaire autorisé  Barathe, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/000125

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 500 003 A (ATO CHIMIE) 20 août 1982 (1982-08-20) le document en entier -----	1-15
Y	FR 2 248 341 A (ALLIED CHEMICAL CORP,US) 16 mai 1975 (1975-05-16) le document en entier -----	1-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/000125

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3755249	A	28-08-1973	JP 51000584 B	09-01-1976
			JP 49011621 B	18-03-1974
			BE 775887 A1	16-03-1972
			DE 2158552 A1	08-06-1972
			GB 1343720 A	16-01-1974
			NL 7116381 A	30-05-1972
WO 9423101	A	13-10-1994	DE 69408531 D1	19-03-1998
			DE 69408531 T2	30-07-1998
			EP 0692040 A1	17-01-1996
			ES 2112534 T3	01-04-1998
			WO 9423101 A1	13-10-1994
WO 03002668	A	09-01-2003	FR 2826661 A1	03-01-2003
			BR 0211304 A	14-09-2004
			CA 2451575 A1	09-01-2003
			CN 1535298 A	06-10-2004
			EP 1406971 A1	14-04-2004
			WO 03002668 A1	09-01-2003
			JP 2004530788 T	07-10-2004
			US 2004242788 A1	02-12-2004
			ZA 200309941 A	18-08-2004
FR 2500003	A	20-08-1982	FR 2500003 A1	20-08-1982
			BE 891961 A1	29-07-1982
			DE 3203102 A1	21-10-1982
			ES 8302752 A1	16-04-1983
			GB 2093469 A	02-09-1982
			IT 1153441 B	14-01-1987
			JP 57149512 A	16-09-1982
FR 2248341	A	16-05-1975	US 3887644 A	03-06-1975
			AT 333935 B	27-12-1976
			AT 830974 A	15-04-1976
			BE 821127 A1	16-04-1975
			DE 2448970 A1	30-04-1975
			FR 2248341 A1	16-05-1975
			JP 50065619 A	03-06-1975
			LU 71126 A1	24-06-1975
			NL 7413658 A	22-04-1975